

不純物を添加した砒化ガリウムの熱処理挙動の研究

著者	渡邊 武人
号	39
学位授与番号	1453
URL	http://hdl.handle.net/10097/38349

論文内容要旨

本研究に於て、各種の濃度のゲルマニウム（Ge）をドーピングした砒化ガリウム（GaAs）単結晶を育成し、それらに熱処理を施して電氣的・光学的性質の変化を測定し、GaAs 中の Ge 及び Ge と格子欠陥との複合体の性質を解明した。

半導体結晶には、フェルミレベル及び電気伝導度を制御するために不純物がドーピングされる。Ⅲ-V 族化合物半導体である GaAs の場合、Ⅱ 族、Ⅳ 族又はⅣ 族原子がドーピングされる。GaAs 中では、Ⅱ 族原子は Ga サイトを占有しアクセプターとして作用する。また、Ⅳ 族原子は As サイトを占有しドナーとして作用する。これらの不純物は、常に一方のサイトのみを占有する。それに対して、Ⅳ 族原子は Ga サイト及び As サイトの両方のサイトを占有することが可能である。それぞれのサイトの占有率が温度に依存する場合があるため、高温で熱処理を行うと一方のサイトからもう一方のサイトへサイトチェンジを行うなど、Ⅱ 族原子やⅣ 族原子では起こり得ない振舞いを示すことが期待できる。

GaAs にⅣ 族原子として炭素（C）やシリコン（Si）をドーピングした場合については、これまで詳しく研究されてきた。しかし、ゲルマニウム（Ge）をドーピングした場合にはあまり研究されておらず、本研究以前には解明されていない問題が多数存在した。例えば、Ge をドーピングした GaAs のフォトルミネッセンス（PL）を測定すると、バンドギャップとほとんど同じエネルギーを持つ発光線が見出されないことが報告されている。一方、Ge 以外の不純物をドーピングしたときには浅い準位からの発光線が見出されている。Ge をドーピングしたときに、浅い準位からの発光線が見出されない理由は解明されていなかった。また、Ge 原子と原子空孔などの格子欠陥とで形成される複合体についてもほとんど研究されていなかった。それは、これまで Ge ドーピング GaAs バルク結晶の育成はほとんど行われておらず、そのため複合体が形成される熱処理を施して測定されたことは無かったからである。そのため、Ge ドーピング GaAs 中で複合体が形成されるか否か、又形成される場合にはどのような複合体が形成されるかということについては、これまでほとんど解明されなかった。

そこで本研究では Ge ドーピング GaAs 結晶を育成し熱処理を行い、Ge 原子が GaAs 中で様々な温度で、どのような状態をとるのかを PL 法を中心とした電氣的、光学的測定法により調べることにした。

以下に本論文の内容を記す。

第 1 章にはこれまで他の研究者によって行われてきた GaAs 中の点欠陥に関する研究結果及び本研究の目的を記した。まず、化学量論的組成からずれた結晶中では As 原子空孔又は As 格子間原子が多く存在していることを述べた。また、陽電子寿命の測定により得られた結果として、as-grown の結晶中には As 原子空孔は存在しているが Ga 原子空孔は存在していないことを述べた。一方で、PL 測定からは、ドナー不純物と Ga 原子空孔又はアクセプター不純物と As 原子空孔ペアが存在しているとする結果が報告されていることを述べた。

第 2 章は実験方法であり、結晶育成法や熱処理法等の試料作成法及び測定方法について述べた。

第 3 章には、育成した結晶の写真を載せ、育成結晶中の Ge 濃度の測定結果について述べた。

第 4 章では、ホール効果の測定結果について述べた。Ge ドーピング GaAs のキャリア濃度は、熱処理

温度に依存するが Ge 濃度よりも2桁程度低かった。この結果は、Ge 原子が Ga 格子位置と As 格子位置の両方をほぼ同じ割合で占有し、補償が大きいためであると解釈された。

第5章では、陽電子寿命の測定結果について述べた。陽電子寿命の測定により Ge 濃度が $3 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ の試料でかつ溶体化処理を行ったときには単原子空孔の成分が観測された。しかし、1000℃以下の温度で熱処理をした試料の場合には、単原子空孔の成分は検出されずそれよりも大きい原子空孔集合体の成分のみが検出された。但し、原子空孔集合体の濃度は非常に低いものであった。Ge 濃度が $2 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ の試料の場合は、全ての熱処理温度で単原子空孔の成分は検出されなかった。Ge 濃度が $2 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ の試料でも、溶体化処理後には Ge 濃度が $3 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ の試料と同様に単原子空孔が存在していると考えられる。陽電子消滅測定法により前者により単原子空孔が検出できなかったのは、単原子空孔の荷電状態が関係していると考えられる。溶体化処理後のキャリア濃度の測定結果から、フェルミレベルは Ge 濃度が $2 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ の試料の場合には価電子帯の上 0.22 eV の位置に存在し、Ge 濃度が $3 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ の試料の場合には価電子帯の上 0.34 eV の位置に存在することが分かった。このことから、原子空孔の準位が価電子帯の上 0.22~0.34 eV の範囲に存在すれば Ge 濃度が $3 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ の試料の場合には原子空孔は中性もしくは負の電荷を持ち、Ge 濃度が $2 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ の試料の場合には正の電荷を持つことになる。そのため、Ge 濃度が $2 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ の試料の場合は原子空孔と陽電子の間にクーロン斥力が働き、陽電子消滅法では原子空孔を検出できなかったと解釈された。

第6章では PL の測定結果について述べた。孤立した Ge 原子は浅い準位を作り、複合体は深い準位を作る。従って、PL スペクトルを見る場合、この2つを分けて見ていくことにし、前半では浅い準位からの発光について述べ、後半では深い準位からの発光について述べた。

浅い準位からの発光線は、Ge 濃度が高くなる程低エネルギー側へシフトすることが分かった。この発光線の励起光強度依存性を調べると、励起光強度の増加とともにピーク位置が高エネルギー側へシフトすることが分かった。また、測定温度依存性を調べると、測定温度の上昇とともにピーク位置は低エネルギー側へシフトすることが分かった。これらの振舞いは、補償が大きな結晶で見出されている最も高エネルギーの位置に現れる発光線の振舞いと同じである。このことから、Ge ドープ GaAs の場合にバンドギャップの大きさに近いエネルギーを持つ発光線が現れないのは、補償が大きいためであると解釈された。補償が大きな場合に、上で述べたような振舞いが見られる理由は次のように考えられている。

補償がない場合には、低温では結晶中に存在する不純物は電氣的に中性である。しかし、補償がある場合、ドナーが持っている電子はアクセプターに捕獲されるため、ドナーは正、アクセプターは負の電荷を持つ。そのため、結晶中に存在する電子やホールは不純物イオンからのクーロンポテンシャルの影響を受ける。不純物がランダムに分布するとき、局所的に見ると不純物濃度は場所により揺らぎを持つことになる。即ち、ある領域では正の電荷を持つ不純物が多く存在し、他の領域では負の電荷を持つ不純物が多く存在することになる。そのため、電子やホールの受けるクーロンポテンシャルも場所により異なる。PL を測定する際に、光により励起された電子はクーロン引力により正の電荷を持つ不純物の近くに移動し、ホールは負の電荷を持つ不純物の近くに移動する。電子とホールはその後で再結合するため、放出される光のエネルギーはバンドギャ

ップよりも小さくなる。

次に、深い準位からの発光線について述べる。Ge 濃度が $2 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ の試料では深い準位からの発光線の発光強度は非常に小さいが、Ge 濃度が $2 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 以下の試料では、0.94 eV 及び 1.02 eV のエネルギー位置に強い発光線が見られた。0.94 eV の発光線は溶体化処理後には現れたが、1000 °C 以下の熱処理で消滅した。このことから、1000 °C 以下の熱処理により 0.94 eV の発光線を出す複合体は消滅したことが分かった。また、0.94 eV の発光線は Si をドープした試料でも見出されているが、II 族原子や IV 族原子をドープした試料では現れなかった。このことから、この発光線はドナー原子とアクセプター原子の両方を含む複合体からのものであると解釈された。一方、1.02 eV の発光線は溶体化処理後には現れなかったが、1000 °C 以下の熱処理により現れた。このことから、1000 °C 以下の熱処理により、1.02 eV の発光線を出す複合体が生成したことが分かった。1.02 eV の発光線は、Si をドープした試料だけでなく、IV 族原子である Te をドープした試料でも見出された。このことから、この発光線はドナー原子のみを含む複合体からのものであると解釈された。

これらの発光線の励起エネルギー依存性を見てみると、アクセプター準位とドナー準位の間のエネルギーで励起したときにこれらの発光線の発光強度は大きくなった。一方、0.94 eV の発光線の場合、約 1.35 eV のエネルギーで励起したときにもわずかに発光強度は大きくなった。このことから、0.94 eV の発光線の原因となっている複合体は 2 種類以上の固有欠陥を含むと解釈された。

第 7 章は本研究の結論である。

本研究では、Ge ドープ GaAs に関する研究を行い次の結論を得た。

- (1) 各種の濃度の Ge ドープ GaAs 結晶を液体封止引き上げ法により育成した。
- (2) ホール効果測定により、Ge 原子が Ga サイトと As サイトの両方をほとんど同じ割合で占有することが分かった。
- (3) 陽電子消滅法の測定により、溶体化処理後には結晶中に高濃度の単原子空孔が存在することが分かった。
- (4) 陽電子消滅法による測定結果と試料のフェルミレベルの比較から、Ga 原子空孔の準位は価電子帯の上 0.22~0.34 eV の範囲に存在すると推測された。
- (5) Ge 濃度が高いときには、バンドギャップ付近には発光線が見出されないことが分かった。この現象は、ドナー及びアクセプターとして作用する Ge 濃度がほぼ等しい（補償が非常に大きい）ためであると解釈された。
- (6) Ge は GaAs 結晶中で 2 種類の複合体を形成することが分かった。一方の複合体は 1000 °C 以下の温度で消滅し、もう一方の複合体は 1000 °C 以下の温度で形成されることが分かった。

論文審査の結果の要旨

本研究は、ゲルマニウムを添加した砒化ガリウム単結晶を育成し、その熱処理によるゲルマニウムの占有サイト変化およびゲルマニウム・結晶欠陥複合体の生成・消滅に伴う性質を各種の測定法により詳しく研究して、砒化ガリウム中のゲルマニウムおよび関連欠陥の電子的性質を解明したものである。

Ⅲ-V 族化合物半導体中のⅣ族原子不純物は特異な性質を有する。すなわち、それがⅢ族原子位置を占めるとドナー、Ⅴ族原子位置を占めるとアクセプターの作用を有し、しかもそれぞれの位置の占有率が熱処理温度に依存する。

本研究ではまだ性質が解明されていない砒化ガリウム中のゲルマニウムおよびゲルマニウム・結晶欠陥複合体の性質を、ゲルマニウムを添加した試料に各種の熱処理をした後フォトルミネッセンス、陽電子消滅、ホール効果を測定することにより研究した。

まず、液体封止引き上げ法により各種の濃度のゲルマニウムを添加した砒化ガリウムの単結晶を育成した。試料を各種の温度で熱処理した後、上記の方法により試料の性質を測定した。ホール効果測定により伝導型が熱処理温度に依存することを見いだした。これはゲルマニウム原子が優勢に占有する位置が熱処理温度に依存することを示している。しかし、キャリア濃度そのものは添加したゲルマニウム濃度の十分の一以下であり、補償が大きいことが分かった。ゲルマニウム添加砒化ガリウムではバンドギャップ近くに発光線が検出されないという奇妙な性質がある。本研究では、多種類の試料に関するフォトルミネッセンスおよびその励起スペクトルを詳しく研究し、すでに説明したホール効果測定結果と結び付けてその性質を説明した。即ち、高濃度に添加された不純物が強く補償されている時には、それぞれの不純物がイオン化しており、それらの間に強い相互作用が働くためにドナーおよびアクセプター準位が空間的に揺らぎ、小さなエネルギー差のドナー、アクセプター間で発光が起きる。また、フォトルミネッセンス測定により、深い準位による新しい発光線を2本見いだした。陽電子消滅測定により原子空孔を検出したので、それらはゲルマニウムと原子空孔の複合体によるものであると解釈した。

以上述べたように本研究は、ゲルマニウムを添加した砒化ガリウム単結晶を育成し、試料の熱処理によるゲルマニウムの占有サイト変化およびゲルマニウム・結晶欠陥複合体の生成・消滅に伴う性質を各種の測定法により詳しく調べ、半導体中の不純物や結晶欠陥に関する研究を大きく前進させた価値の高いものである。すなわち、渡邊武人が自立して研究活動を行なうに必要な高度の研究能力と学識を有することを示している。よって、渡邊武人の論文は博士（理学）の学位論文として合格と認める。